

## ULTRAVIOLET RAYS AND INFRARED RAYS ABSORBING GREEN GLASS

**Publication number:** JP9208254  
**Publication date:** 1997-08-12  
**Inventor:** MORIMOTO SHIGEKI; TAGUCHI YASUSHI  
**Applicant:** CENTRAL GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C03C3/095; C03C4/02; C03C4/08; C03C3/076;  
C03C4/00; (IPC1-7): C03C3/095; C03C4/02; C03C4/08  
- **european:** C03C3/095; C03C4/08B; C03C4/08D  
**Application number:** JP19960012781 19960129  
**Priority number(s):** JP19960012781 19960129; JP19950311904 19951130

**Report a data error here**

### Abstract of JP9208254

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain green glass suppressing the occurrence of defects such as irregularity in color, e.g. a yellow matrix, ream and distortion and having high quality and higher performance by the conventional float process with enhanced productivity in a high yield. **SOLUTION:** This green glass consists essentially of, by weight, 67-75% SiO<sub>2</sub>, 0.05-3.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.0-11.0% CaO, 2.0-4.2% MgO, 12.0-16.0% Na<sub>2</sub>O, 0.5-3.0% K<sub>2</sub>O, 0.05-0.30% SO<sub>3</sub>, 0.40-0.90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0-2.5% CeO<sub>2</sub>, 0.1-1.0% TiO<sub>2</sub>, 0.0010-0.0400% MnO, 0.0001-0.0009% CoO, 0.0001-0.0010% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0-1% SnO<sub>2</sub>. The total amt. of these oxides is >=98%, the total amt. of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> is 70-76%, that of CaO and MgO is 10-15% and that of Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O is 13-17%.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

POXCG-020WO

文献1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208254

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	3/095		C 0 3 C	3/095
	4/02			4/02
	4/08			4/08

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-12781

(22) 出願日 平成8年(1996)1月29日

(31) 優先権主張番号 特願平7-311904

(32) 優先日 平7(1995)11月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 森本 繁樹

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 田口 泰史

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 紫外線赤外線吸収緑色系ガラス

(57) 【要約】

【課題】 黄色素地等の色ムラ、所謂リームやデストーション等の欠陥等を格段に減少し発現し難いガラスであって、通常のフロート法で高品質、高歩留りで生産性を向上した、より高性能の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを得る。

【解決手段】 重量%表示で実質的に下記酸化物であり、SiO<sub>2</sub> 67~75%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05~3.0%、CaO 7.0~11.0%、MgO 2.0~4.2%、Na<sub>2</sub>O 12.0~16.0%、K<sub>2</sub>O 0.5~3.0%、SO<sub>3</sub> 0.05~0.30%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.40~0.90%、CeO<sub>2</sub> 1.0~2.5%、TiO<sub>2</sub> 0.1~1.0%、MnO 0.0010~0.0400%、CoO 0.0001~0.0009%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0001~0.0010%、SnO<sub>2</sub> 0~1%であり、これら成分の総和が98%以上であって、かつSiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 70~76%、CaO+MgO 10~15%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 13~17%である紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%表示で実質的に下記酸化物であり、 $\text{SiO}_2$  67～75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.05～3.0%、 $\text{CaO}$  7.0～11.0%、 $\text{MgO}$  2.0～4.2%、 $\text{Na}_2\text{O}$  12.0～16.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～3.0%、 $\text{SO}_3$  0.05～0.30%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.40～0.90%、 $\text{CeO}_2$  1.0～2.5%、 $\text{TiO}_2$  0.1～1.0%、 $\text{MnO}$  0.0010～0.0400%、 $\text{CoO}$  0.0001～0.0009%、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.0001～0.0010%、 $\text{SnO}_2$  0～1%であり、これら成分の総和が98%以上であって、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  70～76%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$  10～15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  13～17%であることを特徴とする紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【請求項2】 前記 $\text{SnO}_2$ が、重量%表示で0.01～0.6%であることを特徴とする請求項1記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【請求項3】 前記ガラスが、5mm厚換算で、A光源による可視光線透過率が65%以上、日射透過率が30～40%、紫外線透過率が10%以下、D65光源による主波長が500～540nm、刺激純度が5%以下であることを特徴とする請求項1乃至2記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は比較的高い透視性をもちかつ赤外線紫外線を高吸収して優れた遮蔽性を有し、高居住性、高安全性となって軽量化ができて得る紫外線赤外線吸収緑色系ガラスに関し、建築用窓ガラスや各種ガラス物品はもちろん、ことに車両用窓ガラスに有用な紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年富みに、冷房負荷の低減等省エネルギー化あるいは有機物における劣化ならびに退色等から、赤外線や紫外線の反射吸収等多機能化をガラス自体またはガラス表面に付加することにより、人的にも物的にもより高居住性に繋がる板ガラス物品のニーズが急激に高まってきている。

【0003】そこで、従来の赤外線吸収ガラスに加えて紫外線吸収を意識したガラスが提案されつつあるなかで、さらに高い性能を期待した提案がなされてきている。例えば特公平5-27578号公報には、原料を熔融操作へ供給し、この熔融操作が別々の液化段階と清澄化段階とを含み、熔融操作から平板ガラス成形操作へ、全操作においてあてはまる成分量である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表して少なくとも0.45重量%の鉄を有する熔融ガラスの連続流を送り、熔融操作中の酸化還元条件を最終製品においてFe0として表される第一鉄状態の鉄を少なくとも35%与えるように制御し、そしてガラスを成形操作で平板ガラス製品へ成形することを含み、しかも平板ガラスが少なくとも65%の光透過率及び15%以下の赤外線透過率を有する、連続的方法でもって、ソーダ・石灰・シリカ平板ガ

ラスを製造する方法が開示されている。

【0004】該公報には、重量に基づいて、66～75%の $\text{SiO}_2$ 、12～20%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、7～12%の $\text{CaO}$ 、0～5%の $\text{MgO}$ 、0～4%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0～3%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0～1%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 又は $\text{MoO}_3$ の合計0～1.5%から本質的になる組成を有するガラス物品であって、0.45重量%の全鉄で、そのうち少なくとも50%がFe0として表した第一鉄状態にある鉄、及び $\text{SO}_3$ として表して0.02重量%より少ない硫黄を有し、少なくとも65%の光(400～770nm)透過率及び15%以下の全太陽赤外線(800～2100nm)透過率を示すソーダ・石灰・シリカガラス物品が記載されている。

【0005】また例えば、特公平6-88812号公報には、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.65～1.25重量%のFeと、0.2～1.4重量%の $\text{CeO}_2$ 、または0.1～1.36重量%の $\text{CeO}_2$ 及び0.02～0.85重量%の $\text{TiO}_2$ とを主要な成分として含み、3～5mmの厚さを有するときに、測色光A可視光(波長400～770nm)透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー(波長300～2130nm)透過率が46%以下であって、紫外線(波長300～400nm)透過率が38%以下となるように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対するFe0の重量比を定めた赤外線及び紫外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラスが開示されている。

【0006】該公報には、前記Feが0.48～0.92重量%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と0.15～0.33重量%のFe0であること、Fe0の重量%が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表された鉄分総量の23～29%の還元パーセントをなすこと、測色光C主波長が498～525nmであって、色純度が2～4%であること、さらにA)65～75重量%の $\text{SiO}_2$ 、B)10～15重量%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、C)0～4重量%の $\text{K}_2\text{O}$ 、D)1～5重量%の $\text{MgO}$ 、E)5～15重量%の $\text{CaO}$ 、F)0～3重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、を含むこと等が記載されている。

【0007】また例えば、特開平4-310539号公報には、下記酸化物換算で、 $\text{SiO}_2$  65～75重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1～5重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  10～18重量%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～5重量%、 $\text{CaO}$  5～15重量%、 $\text{MgO}$  1～6重量%、 $\text{CeO}_2$  0.1～3重量%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  30.5～1.2重量%、 $\text{SO}_3$  0.05～1.0重量%、 $\text{TiO}_2$  0～1.0から本質的になり、かつ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表わされた全鉄分含有量のうち、重量で20～40%が酸化第一鉄(Fe0)である赤外線・紫外線吸収ガラスが開示されている。

【0008】該公報には、上述の組成範囲のガラスに着色剤として、NiO、CoO、MnO、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 等を1種類または2種類以上の合計量が0～1.5重量%の範囲で添加しても良いこと、更に紫外線による色調の変化(solarization)やアンバーの発色を防止するため、必要に応じてZnOを0～3重量%添加しても良いこと、また実施例では5mm厚みで可視透過率(380～780nm)が66.1～66.8%、太陽熱透過率(340～1800nm)が37.7～38.4%、主波長が501～503nm(緑色)であることが記載されている。

【0009】さらに例えば、特開平6-321577号公報には、重量%で、 $\text{SiO}_2$ 65~75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.1~5%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 10~18%、 $\text{K}_2\text{O}$ 0~5%、 $\text{CaO}$ 5~15%、 $\text{MgO}$ 1~6%、 $\text{SO}_3$ 0.05~1.0%、 $\text{CeO}_2$ 換算した $\text{Ce}$ 分0.2~1.5%、 $\text{TiO}_2$ 換算した $\text{Ti}$ 分0~1.0%、 $\text{CoO}$ 0.001~0.006%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算した $\text{Fe}$ 分0.3~1.6%から本質的になる組成を有し、かつ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算した $\text{Fe}$ 分のうち5~18重量%が $\text{Fe}^{2+}$ である紫外線吸収着色ガラスが開示されている。

【0010】該公報には、標準光源Cにより測定した主波長が488~492nmで色純度が3~4%であること、厚さが3~5mmで標準光源Aにより測定した可視光透過率が70%以上、ISOに規定した紫外線透過率が15%以下であること、 $\text{CoO}$ の含有量が0.001%より少ないと主波長が長くなり過ぎ黄色の色調となり、0.006%より多いと主波長が短くなり過ぎ、いずれも青色を呈するガラスが得られないこと等が記載されている。

【0011】また例えば、特開平4-46031号公報には、重量%で、 $\text{SiO}_2$ 65~75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0~5%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 10~18%、 $\text{K}_2\text{O}$ 0~5%、 $\text{CaO}$ 5~15%、 $\text{MgO}$ 1~5%、酸化セリウム0.1~3%、 $\text{FeO}$ 0.2~1%、 $\text{SnO}_2$ 0.1~3%から本質的になる組成の紫外・赤外線吸収ガラスが開示されている。

【0012】該公報には、上述の組成範囲のガラスに着色剤として、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 等を1種類または2種類以上の合計量が0~1.5重量%の範囲で添加しても良いこと、更に紫外線による色調の変化(solarization)やアンバーの発色を防止するため、必要に応じて $\text{ZnO}$ を0~3%添加しても良いこと、また $\text{SnO}_2$ は還元剤であり、0.1%より少ないとその効果が小さく、3%より多いとガラスの色がアンバーとなること、実施例における主波長は488~497nmであることが記載されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】前述したような例えば特公平5-27578号公報に記載のものは、 $\text{SO}_3$ 成分を0.02重量%より少なくし、通常のプロート法による板ガラス製造での熔融操作手段では到底所期の赤外線紫外線吸収ガラスを得ることが困難であって、種々の複雑な手段工程、例えば液化段階、溶解段階、清澄段階、攪拌室ならびに攪拌器等が必要となるようなものであり、また0~1%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 又は $\text{MoO}_3$ の合計が0~1.5%であることが記載されているものの、 $\text{CeO}_2$ のみの添加の際には1.0重量%、 $\text{CeO}_2$ と $\text{TiO}_2$ を添加する際にはそれぞれ $\text{CeO}_2$ が0.25重量%と $\text{TiO}_2$ が1.0重量%または0.5重量%であることが記載されているだけであって、例えば $\text{CeO}_2$ のみを1.0重量%添加した際には過剰の $\text{CeO}_2$ により希望される程還元されていなく、その全太陽紫外線透過率が29.2%に留まる等、必ずしも充分高性能の所期の赤外線紫外線吸収ガラスとは到底言えないものである。

【0014】また特公平6-88812号公報に記載のものは、例えば $\text{CeO}_2$ が0.915重量%で $\text{TiO}_2$ が0.021重量%であるものは紫外線透過率が33.4%と高く充分高性能のものとは言えず、また赤外線の吸収においても必ずしも充分優れるものとはいえないものである。

【0015】また特開平4-310539号公報に記載のものは、例えば着色剤として、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 等を1種類または2種類以上の合計量が0~1.5重量%の範囲で添加しても良いことが記載され、実施例でも着色剤として、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mo}$ の酸化物粉を用いたことが記載されているものの、どのように用いるかの具体的な記載は実施例を含めてなく、その用い方及びその寄与の程度も不明である。また例えば実施例では $\text{CeO}_2$ が0.77~0.96重量%で $\text{TiO}_2$ が0.01~0.04重量%であるものが記載されているものの、主波長が503nm程度の緑色であり、紫外線透過率の程度は不明で明らかなでないものである。

【0016】また特開平6-321577号公報に記載のものは、例えば実施例において $\text{CeO}_2$ が1.10重量%、 $\text{TiO}_2$ が0.1重量%で $\text{CoO}$ が0.002重量%であると紫外線透過率が11.2%となるもののまだ充分高性能の紫外線吸収ガラスとはいえないものであり、しかも主波長が491.2nmで青色であり、さらに太陽熱透過率が62.7%と大きいものである。

【0017】また例えば、特開平4-46031号公報に記載のものは、例えば酸化セリウム0.1~3%、 $\text{FeO}$ 0.2~1%、 $\text{SnO}_2$ 0.1~3%であって、主波長は488~497nmで青色系であり、紫外線透過率の程度は不明で明らかなでない紫外・赤外線吸収ガラスである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のかかる課題に鑑みてなしたものであって、通常のプロート法による板ガラスの製造ができ、しかも $\text{CeO}_2$ 成分をできるだけ多くし、しかも全鉄を極端に多くすることなく、 $\text{TiO}_2$ 成分と組合わせて $\text{CeO}_2$ 成分を適度の増量とする程度に止めるようにするとともに、さらに $\text{MnO}$ 成分、 $\text{CoO}$ 成分ならびに $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 成分、またさらに適宜必要に応じて $\text{SnO}_2$ 成分をバランスよく添加組合わせることで、変色や不均質による生産性の低下ならびに操業条件の悪化を防止し解消しうるようにし、生産性向上と品質の安定維持を高めるなかで、赤外線と紫外線を充分優れた所期の吸収を有する高性能のものであり、比較的透視性がある緑色系の色調を安定化して発現せしめ、しかも易強化性で耐候性、成形性も充分に有する有用な紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを提供するものである。

【0019】すなわち、本発明は、重量%表示で実質的に下記酸化物であり、 $\text{SiO}_2$ 67~75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.05~3.0%、 $\text{CaO}$ 7.0~11.0%、 $\text{MgO}$ 2.0~4.2%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 12.0~16.0%、 $\text{K}_2\text{O}$ 0.5~3.0%、 $\text{SO}_3$ 0.05~0.30%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.40~0.90%、 $\text{CeO}_2$ 1.0~2.5%、 $\text{TiO}_2$ 0.1~1.0%、

MnO 0.0010~0.0400%、CoO 0.0001~0.0009%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0001~0.0010%、SnO<sub>2</sub> 0~1%であり、これら成分の総和が98%以上であって、かつSiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>70~76%、CaO+MgO 10~15%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 13~17%であることを特徴とする紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【0020】ならびに、前記SnO<sub>2</sub>が、重量%表示で0.01~0.6%であることを特徴とする上述した紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。また、前記ガラスが、5mm厚換算で、A光源による可視光線透過率が65%以上、日射透過率が30~40%、紫外線透過率が10%以下、D<sub>65</sub>光源による主波長が500~540nm、刺激純度が5%以下であることを特徴とする上述した紫外線赤外線吸収緑色系ガラスをそれぞれ提供するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】ここで、SiO<sub>2</sub>成分を重量%で67~75%としたのは、67%未満では表面にヤケ等が発生しやすく耐候性が下がり実用上の問題が生じてくるものであり、75%を超えると、熔融も難しくなるものであり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を重量%で0.05~3.0%としたのは、0.05%未満では耐候性が下がり表面にヤケ等が発生しやすく実用上の問題が生じてくるものであり、3%を超えると失透が生じやすくなり成形温度範囲が狭くなり製造が難しくなるものであり、CaO成分を重量%で7.0~11.0%としたのは、7.0%未満では融剤として不足気味となり熔融温度も高くなりまた流動温度を低くしないので製造しにくくなり、11%を超えると失透し易くなり、成形作業範囲が狭くなり製造が難しくなるものであり、MgO成分を重量%で2.0~4.2%としたのは、2.0%未満では熔融温度が上がり操作範囲を狭めるので製造がしにくくなり、4.2%を超えると易強化性が下がるものであり、Na<sub>2</sub>O成分を重量%で12.0~16.0%としたのは、12.0%未満では熔融性が悪化し易く強化性が下がり、成形性が難しくなり、失透も生じ易くなるので操作範囲が狭まり製造しにくくなり、16%を超えると耐候性が下がり、表面にヤケ等が発生しやすくなり実用上の問題が生じてくるものであり、K<sub>2</sub>O成分を重量%で0.5~3.0%としたのは、0.5%未満では易強化性が下がり、3.0%を超えると耐候性が下がりかつコストも高くなるものである。

【0022】さらに、SO<sub>3</sub>成分を重量%で0.05~0.30%としたのは、0.05%未満では例えば通常の熔融において脱泡あるいは均質性上不十分となり易い程度にしかできなくなり、0.30%を超えると特にガラスの着色状態に影響を与え、例えば黄色やアンバー色がかった色調に移行し易くなる等が発現し所期の緑色系色調が得られなくなるためであり、好ましくは0.15%前後とどちらかと言えば範囲内でも低いところがよいものである。

【0023】さらにまた、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を重量%で0.40~0.90%としたのは、赤外線を吸収するFeO成分量と紫外線を吸収し所期の色調を確保するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分量との総量として、前述した各種光学特性を安定して得るために、

他のCeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等の各成分量とともに必要であり、0.40%未満では上述に対する作用が劣り、0.90%を超えると特に可視光線透過率が低下するとともに、所期の色調を制御することができずらく不安定化することとなるからであり、より確実な所期の色調を得るためには好ましくは重量%で0.45~0.85%程度であって、より好ましくは重量%で0.50~0.80%程度である。

【0024】CeO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>成分は紫外線の吸収作用を有し、CeO<sub>2</sub>成分を1.0~2.5%とし、TiO<sub>2</sub>成分を0.1~1.0%としたのは、ガラスにおける還元率をほとんど変化させないしかも紫外線吸収能がCeO<sub>2</sub>成分より小さいTiO<sub>2</sub>成分と、ガラスにおける還元率を比較的大きく変化させしかも紫外線吸収能を充分与えるCeO<sub>2</sub>成分とを上述の特定範囲内に限定して組み合わせることで、僅かの含有量で所期の特性を効率的に得ることでき、従来の還元率をほとんど変化させないようにしつつ、前述した全鉄におけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFeOとの割合を制御して、可視光領域の透過率を全体的に低下させないようにしつつ高性能の紫外線吸収や赤外線吸収等をうるとともに、緑色系色調等所期の光学特性を達成し得るようにするためである。

【0025】さらにまた、紫外線の吸収に効果はあつて酸化性が強力なCeO<sub>2</sub>成分が比較的多くガラス素地中に存在するようにし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFeOを含む全鉄を酸化させFe<sup>+3</sup>に変えるように働きすぎ、例えば黄色調のガラス素地を発現し易くなり、該素地が所謂リームやディストーション等の不均質な欠陥の要因となつて、生産性の低下や作業性の悪化を招くこととなる。該現象を阻止するためにもTiO<sub>2</sub>成分やMnO成分、CoO成分、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分と組み合わせることが重要であつてより安定して確実に所期の緑色系色調と前記欠陥の発現を抑制できるとともに前記光学特性を維持できるものである。好ましくはCeO<sub>2</sub>成分を約1.2~2.2%程度である。

【0026】さらにまた、紫外線の吸収に効果があるものの可視域についても吸収するTiO<sub>2</sub>成分はガラス素地中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての全鉄濃度を低下しなければならなくなり、総合的にマイナスとなることとなるので、TiO<sub>2</sub>成分としては0.1~1.0%の範囲とし、好ましくは0.30~0.8%程度であり、しかも全鉄濃度とTiO<sub>2</sub>成分およびCeO<sub>2</sub>成分範囲とのバランスを調整せしめ、その補足としてCoO成分を0.0001~0.0009%の範囲で可視光透過率にはほとんど影響を与えず、還元率によって変化する色調を補整する程度の微量添加とし、色調調整を比較的容易にできるようにする。好ましくは0.0001~0.0007%程度であつてよりバランスよく調整し易いこととなる。MnO成分としては約0.0010~0.0400%程度であることが緑色系色調を制御するためにも微妙な影響を付与し得ることから好ましいものである。さらにCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分としては約0.0001~0.0010%程度であることがCoO成分と同様に好ましいものである。

【0027】ことに、MnO成分はFeとMnとの関係ではFe

が酸化される方向でかつ微量ながら還元率が低い方向になる傾向があり、CeとMnとの関係ではMnが酸化される方向であって還元率には影響が少ないものであるものの、MnがFeとCeらとあいまって中性的に相互作用させながら、約500nm付近にあるMnOの吸収波長でもって前記色調調整に大きな影響を与えないで微力ながら調整できるようにしたものであり、またMnO成分を多量に用いれば例えばソラリゼーション等の現象を発現するように成り易くなるなどからCeO<sub>2</sub>成分の量等から勘案して約400ppm程度を超えないようにしたものであり、重要な役目をもつものである。

【0028】さらにまた、還元率としては、(FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)×100の表示で約20～45%程度であり、好ましくは25～42%程度である。すなわち酸化性が高いCeO<sub>2</sub>成分を極力低減するようにしたことで、全鉄の還元率を高める必要もなく、むしろ該全鉄の還元率のアップは紫外線の吸収率を低下させ好ましくないものであり、紫外線の遮蔽率と日射の透過率を考慮すると前記範囲となる。いずれにしても本発明は着色成分とその濃度さらにバッチの酸化還元条件を調整することで、色調や光学特性共所期のめざす紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを得ることができるものである。

【0029】また、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、SO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO、CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成分の総和を重量百分率で98%以上としたのは、例えばZnO、SnO<sub>2</sub>等微量成分を、各微量成分の合計でも2%を超えない量に制御するためである。さらに具体的には例えば、ZnO成分としてはガラスの物理的特性と色調の安定性等から例えば約1%以下程度、SnO<sub>2</sub>成分としては還元剤的作用による還元率の調整で黄色変質素地の発生の抑制、およびSn<sup>2+</sup>は約250nmと約400nm付近に吸収をもち、紫外線吸収能的作用による紫外線吸収補整等、ならびにガラスの色調の安定化から例えば約1%以下程度の添加であり、好ましくは約0.01～0.6%程度、より好ましくは約0.01～0.1%程度であってコスト面への影響を少なくするなかで色調ムラの抑制に寄与し色調のより安定化が計られる。

【0030】さらに、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>を重量百分率で70～76%としたのは、70%未満では耐候性が下がり、76%を超えると易強化性が下がる問題が生じるものであり、好ましくは70～74%程度である。CaO+MgOを重量百分率で10～15%としたのは、CaOおよびMgO成分は熔融温度を下げるために用いられるとともに、10%未満では易強化性が下がり、15%を超えると失透しやすくなり製造上難しくなるものであり、好ましくは11.5～15%程度である。Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oを百分率で13～17%としたのは、13%未満では易強化性が下がり、失透も生じやすくなって成形において作業温度範囲が狭くなり、製造が難しくなり、17%を超えると耐候性が下がり実用上の問題を生じるものであるとともにコスト的にも高くなるものであ

る。

【0031】また、易強化性については、粘度温度が10<sup>9</sup>ポイズで約650～685℃程度、10<sup>12</sup>ポイズで約555～590℃程度、かつ両者の温度差が約95～105℃程度になるようになるガラス成分組成であり、あるいは該粘度温度が該所期の特定範囲をクリアーしていることならびに軟化点と歪点との温度差が大体200～240℃程度の範囲にあるようになるガラス成分組成である。

【0032】なお、粘度温度(℃)についてはベンディングアーム法により粘度曲線を測定して10<sup>9</sup>および10<sup>12</sup>ポイズの温度を求めるとともに、リリー法によって歪点、リトルトン法によって軟化点を測定した。

【0033】さらにまた、5mm厚換算で、A光源による可視光線透過率が65%以上、日射透過率が30～40%、紫外線透過率が10%以下、D65光源による主波長が500～540nm、刺激純度が5%以下であるとしたのは、前記可視光線透過率が65%以下では特に自動車のフロント窓ガラスにおいてガラスの透視性、ことに日暮れ、夜間あるいは雨降りなどに際し、物体の識別性の低下が発現しやすく好ましくなく、好ましくは前記可視光線透過率が65%以上、より好ましくは約2～5mm板厚において可視光線透過率が約70%前後程度以上である。

【0034】また日射透過率が40%を超えると冷房負荷の増大あるいは車内・室内での居住性を向上する効果の実感が少なく充分満足することができないこととなり、30%未満では透視性ことに前述した識別性の低下あるいは色調にも影響を与え兼ねないこととなる。

【0035】また例えば、紫外線透過率が10%を超えると車内・室内での物品の脱色・劣化あるいは肌焼け等人的影響により居住性の悪化に結び付き易く、1%未満では例えば前記可視光線透過率が得られなくなる等の弊害が発生し易くなり、好ましくは7～2%程度である。D65光源による主波長が540nmを超えると黄色あるいはアンバー色が影響して所期の緑色調系に成らず、500nm未満ではブルー色が勝ち過ぎて所期の緑色調系と成らないためであり、好ましくは約505～530nm程度である。刺激純度が5.0%を超えると物体の識別性が低下するようになって例えば日暮れやどんよりした雨降り等で乗員の透視性に支障を来し、安全性の確保等が困難となるためである。なお紫外線域は290～390nmとし、可視域等は従来通りとした。

【0036】さらにまた例えば、前記紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを製造するに当たり、原料として本発明のマザーガラス組成に例えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>あるいはさらにMnO、S<sup>2-</sup>等をも含むフリットガラスまたはカレットまたはこれらに属するもの、さらにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCoOを含むフリットガラスまたはカレット、さらにCoOあるいはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むフリットガラスあるいはカレット等を用いる方が好ましいものであり、これらの量的調整が確實で安定して確保でき易く、FeOのガラス中への取

り込みが少しでも容易となり、しかも実窯の操業条件等をほぼ不変とし、ガラスの酸化還元状態を従来と出来るだけ変えないように、すなわち実窯で還元率〔 $(\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3) \times 100$ 〕が約25%程度であるのに対し本発明の赤外線紫外線吸収緑色系ガラスの製造に当たっては $\text{CeO}_2$ 等種々の作用を加味し20~45%程度とするのに少しでも役立つためであり、微量原料として炭素、Zn、Sn等の金属粉または酸化物のうち少なくともその一つを用いることもでき、例えば時として芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )等清澄剤の作用効果を助ける必要があり、一方では前記所期の色調の確保に悪い影響を与えることもなり易く、ZnあるいはSn等還元剤も $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{FeO}$ とのバランスを調整しかつ安定化せしめるのに必要な場合もあるためである。

【0037】なお、本発明の赤外線紫外線吸収緑色系ガラスは易強化ガラス組成物をも含むものであって、板厚1mm前後の薄板ガラスから15mm前後の厚板ガラスで、平板または曲げ板として生板から強度アップしたもの、半強化したもの、強化したもの等で、単板ガラス、合せガラス、積層ガラスあるいは複層ガラス等として、建築用窓材、ことに車両用窓ガラスで用いることができる。

【0038】なおまた、ガラス熔融窯の調整域における雰囲気窒素ガスまたは窒素ガスを含む混合ガスあるいは燃焼排ガスを導入することも場合によっては色調安定に寄与するものであった。

【0039】前述したとおり、本発明の赤外線紫外線吸収緑色系ガラスは、特定酸化成分を特定組成範囲で組み合わせ、特に $\text{CeO}_2$ 成分を増量して $\text{TiO}_2$ 成分、 $\text{MnO}$ 成分、 $\text{CoO}$ 成分、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 成分と適宜必要に応じて色調安定化剤としての $\text{SnO}_2$ 成分とを組み合わせ、その濃度を制御したガラスとし、あるいはガラス組成内に易強化性も含み持たせしかも還元率を制御するよう組み合わせで特異な原料をも用い、上述したガラスを通常のフロート法で製造することによって、例えば黄色調のガラス素地の発生を抑制し解消でき、所謂リームやディストーションの発現を抑制し、さらには場合によっては微細泡の発生等による歩留りの低下を激減することができ、操業ならびに品質の安定向上ができ、歩留りと生産性の向上に充分寄与することとなる。

【0040】さらに例えば溶解性、清澄性、耐候性、成形性、失透性、コスト等を考慮し、従来のフロートガラスの製造条件ならびにそのガラスの性質等をほとんど変化させず、加えて易強化性を持ち合わせるようなガラス組成も含めかつ高性能の赤外線ならびに紫外線の吸収を得て、人的物的に高居住性であって、物体の識別も優れた透視性を充分持つものとなって高安全性を確保でき、グリーン色調系で例えば車・室内外と充分調和のあるものとなって環境的にも優れたものとなり、さらに、従来の熱強化方法では得られなかった薄板ガラス等でも、充分な強化度あるいは充分強度アップが得られるようになるものとしてことができ、建築用窓ガラスはもちろん家

具用ガラス、調理用ガラス、ことに自動車用等車両用窓ガラス等に有用な紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを提供できるものである。

#### 【0041】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

#### 【0042】実施例1

ガラス原料として例えば珪砂、長石、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、芒硝、ベンガラ、酸化チタン、炭酸セリウムあるいはイルメナイト、カーボン、スラグ、フリットガラスやカレット、例えば重量%で $\text{Fe}_2\text{O}_3$  約0.09%と $\text{TiO}_2$  約0.04%を含むクリアカレット(Cカレット)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  約0.675%と $\text{TiO}_2$  約0.20%と $\text{CeO}_2$  約0.60%等を主に含むフリットガラス(NMフリット)またはカレット(NMカレット)、さらに $\text{CoO}$  約0.0960%程度を含むフリットガラス(Hフリット)または重量%で $\text{Fe}_2\text{O}_3$  約0.36%と $\text{CoO}$  約0.0017%程度を含むカレット(Hカレット)、あるいは例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO}$ の化学試薬等を適宜用い、所期のガラス組成を目標組成として秤量調合し、ことに通常の実窯と多少高い程度の還元率(例えば $35.5 \pm 5$  %程度)を得るようにしたものである。

【0043】なお、原料バッチとして、例えば芒硝／(珪砂+長石)を約1%程度(0.5~2%程度)、カレット約50%程度、(カーボン／硝子化量) $\times 100$ =約0.16程度等とした。

【0044】該調合原料をルツボに入れ、約1450℃前後に保持した実窯(例えば投入口横側壁部、コンディショニング部側壁部)または実窯と同等にある電気炉中で約3~4時間程度熔融しガラス化して、さらに均質化および清澄のため、1420~1430℃で約1.5~2時間程度保持した後、型に流し出しガラスブロックとし、大きさ100mm $\times$ 100mmで厚み約5mm程度のガラス板に切り出して研削研磨し、またはガラスを板状に流し出し、各試料とした。

【0045】この試料について、ガラス成分組成(重量%)についてはJIS R-3101に基づく湿式分析法等で行い、光学特性(5mm厚みにおける)としての可視光線(波長380~780nm)透過率(A光源にて、%)、紫外線(波長297.5~377.5nm)透過率(A光源にて、%)、および日射(波長340~1800nm)透過率(A光源にて、%)、主波長(D65光源にて、nm)、刺激純度(D65光源にて、%)については340型自記分光光度計(日立製作所製)とJIS Z-8722、JIS R-3106、ISO/DIS-9050にて測定計算して求める等を行った。

【0046】その結果、ガラス成分組成は重量表示で、 $\text{SiO}_2$  69.93%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.96%、 $\text{CaO}$  7.93%、 $\text{MgO}$  3.46%、 $\text{Na}_2\text{O}$  12.79%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.07%、 $\text{SO}_3$  0.18%、他は表1に示すように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.631%、 $\text{TiO}_2$  0.30%、 $\text{CeO}_2$  1.70%、 $\text{MnO}$  280ppm、 $\text{CoO}$  2.4ppm、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2.0ppmと成り、また成分の総和が約99.979%であってかつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$

O<sub>2</sub>72.19%、CaO + MgO 11.39%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 13.86%であり、還元率〔(FeO / 全Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) × 100〕は約35.5%程度となった。

【0047】また光学特性は、表1に示すように、可視光線透過率が約67.1%、日射透過率が約37.3%、主波長が約517nm、紫外線透過率が約4.8%、刺激純度が約3.3%であってグリーン系色調であり、本発明がめざす所期の高性能の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスであった。

【0048】なお、本発明の約2.5mm板厚の曲げ紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを外側に用い、内側に約2mm板厚の熱線反射膜被覆曲げガラス板を配し、該膜側を内側にしてPVB中間膜を介して積層した合せガラスを試作し、自動車の窓ガラスに用いたところ、規格をクリアすることができ、本発明による高性能化と多機能化が計られ、車内外の居住性なよびに安全性がより優れたものとなるものであった。

#### 【0049】実施例2

前記実施例1と同様なガラス原料、前記Cカレット、NMカレット、Hカレットを用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。

【0050】なお、原料バッチとして、例えば芒硝／(珪砂+長石)を約0.8%程度、Cカレット約35%程度、NMカレット約13%程度、Hカレット約12%程度等とした。得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、ガラス成分組成は重量表示で、SiO<sub>2</sub> 69.50%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.80%、CaO 8.52%、MgO 3.48%、Na<sub>2</sub>O 12.63%、K<sub>2</sub>O 0.91%、SO<sub>3</sub> 0.12%、他は表1に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.597%、TiO<sub>2</sub> 0.5%、CeO<sub>2</sub> 1.91%、MnO 275ppm、CoO 3ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2ppmと成り、また成分の総和が約99.995%であってかつSiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 71.8%、CaO + MgO 12%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 13.54%であり、還元率〔(FeO / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) × 100〕は約36.8%程度となった。

【0051】また光学特性は、表1に示すように、可視光線透過率が約67.6%、日射透過率が約35.0%、主波長が約516nm、紫外線透過率が約4.4%、刺激純度が約3.8%であり、所期のグリーン系色調であり、本発明がめざす所期の高性能の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスであった。

【0052】さらに2~3mm程度の薄いガラス板でも高効率、高歩留りで前記規格に合格するものが得られるようになるものであった。

#### 実施例3

前記実施例2と同様なガラス原料を用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。

【0053】得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、ガラス成分組成は重量表示でSiO<sub>2</sub> 70.0%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.6%、CaO 8.96%、MgO 3.04%、Na<sub>2</sub>O 12.71%、K<sub>2</sub>O 0.9%、SO<sub>3</sub> 0.10%、他は表1に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.612%、TiO<sub>2</sub> 0.43%、CeO<sub>2</sub> 1.60%、

MnO 280ppm、CoO 4.1ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4ppmと成り、また成分の総和が約99.981%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 72.03%、CaO + MgO 12%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 13.61%であり、前記還元率は約34.6%程度となった。

【0054】光学特性は、表1に示すように、可視光線透過率が約65.7%、日射透過率が約35.8%、主波長が約512nm、紫外線透過率が約4.8%、刺激純度が約3.5%であり、所期のグリーン系色調であり、本発明がめざす所期の高性能の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスであった。

【0055】易強化性についても、JIS、例えばR 3211あるいはR 3212で決められた規格を充分満足するものであり、また実施例1と同様、薄いガラス板でも高効率、高歩留りで前記規格に合格するものが得られるようになるものであった。

#### 【0056】実施例4

前記実施例1と同様なガラス原料を用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。

【0057】得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、基礎ガラス成分組成は前記実施例1と同様であって、着色成分のみ、他は表1に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.771%、TiO<sub>2</sub> 0.3%、CeO<sub>2</sub> 1.55%、MnO 285ppm、CoO 4.0ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1ppmと成り、また成分の総和が約99.970%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 72.19%、CaO + MgO 11.39%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 13.86%であり、前記還元率は約27.5%程度となった。

【0058】光学特性は、表1に示すように、可視光線透過率が約65.5%、日射透過率が約34.5%、主波長が約519nm、紫外線透過率が約4.5%、刺激純度が約3.8%であり、所期のグリーン系色調であり、本発明がめざす所期の高性能の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスであった。

#### 【0059】実施例5

前記実施例2と同様なガラス原料を用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。

【0060】得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、基礎ガラス成分組成は前記実施例2と同様であって、着色成分のみ、他は表1に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.635%、TiO<sub>2</sub> 0.44%、CeO<sub>2</sub> 1.61%、MnO 280ppm、CoO 4.0ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5ppmと成り、また成分の総和が約99.674%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 71.74%、CaO + MgO 12%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 13.54%であり、前記還元率は約38.2%程度となった。

【0061】光学特性は、表1に示すように、可視光線透過率が約66.4%、日射透過率が約33.1%、主波長が約507nm、紫外線透過率が約5.0%、刺激純度が約4.3%であり、所期のグリーン系色調であり、本発明がめざす所期の高性能の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスであった。

#### 【0062】実施例6



前記実施例3と同様なガラス原料を用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。

【0063】得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、基礎ガラス成分組成はSiO<sub>2</sub>69.3%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.6%、CaO8.95%、MgO3.21%、Na<sub>2</sub>O12.87%、K<sub>2</sub>O0.9%、SO<sub>3</sub>0.10%であって、着色成分組成は表1に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.737%、TiO<sub>2</sub>0.2%、CeO<sub>2</sub>2.09%、MnO280ppm、CoO5.0ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3ppmと成り、また成分の総和が約99.986%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>71.10%、CaO+MgO12.16%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O13.77%であり、前記還元率は約25.6%程度となった。

【0064】光学特性は、表1に示すように、可視光線透過率が約66.5%、日射透過率が約38.7%、主波長が約513nm、紫外線透過率が約4.9%、刺激純度が約2.9%であり、所期のグリーン系色調であり、本発明がめざす所期の高性能の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスであった。

#### 【0065】実施例7

前記実施例3と同様なガラス原料を用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。（但し、カーボン添加量約0.15%）

得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、基礎ガラス成分組成はSiO<sub>2</sub>69.5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.8%、CaO8.5%、MgO3.4%、Na<sub>2</sub>O12.7%、K<sub>2</sub>O0.9%、SO<sub>3</sub>0.12%であって、着色成分組成は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.798%、TiO<sub>2</sub>0.4%、CeO<sub>2</sub>1.25%、SnO<sub>2</sub>0.55%、MnO280ppm、CoO4.0ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3ppmと成り、また成分の総和が約99.947%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>71.7%、CaO+MgO11.9%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O13.6%であり、前記還元率は約25.4%程度となった。（但し、FeO0.203%）

光学特性は、可視光線透過率が約67.2%、日射透過率が約37.9%、主波長が約508nm、紫外線透過率が約6.5%、刺激純度が約4.3%であり、所期のグリーン系色調でありしかも色調も安定よく、高品位で効率よく、本発明がめざす所期の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを製造することができた。

#### 【0066】実施例8

前記実施例3と同様なガラス原料を用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。（但し、カーボン添加量約0.18%）

得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、基礎ガラス成分組成はSiO<sub>2</sub>69.5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.8%、CaO8.51%、MgO3.4%、Na<sub>2</sub>O12.8%、K<sub>2</sub>O0.9%、SO<sub>3</sub>0.12%であって、着色成分組成は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.702%、TiO<sub>2</sub>0.65%、CeO<sub>2</sub>1.48%、SnO<sub>2</sub>0.10%、MnO280ppm、CoO4.0ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3ppmと成り、また成分の総和が約99.991%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>71.95%、CaO+MgO11.91%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O13.7%であり、前記還元率は約33.3%程度となった。（但し、FeO0.233%）

光学特性は、可視光線透過率が約68.3%、日射透過率が

約36.4%、主波長が約518nm、紫外線透過率が約4.8%、刺激純度が約4.8%であり、所期のグリーン系色調でありしかも色調も安定よく、高品位で効率よく、本発明がめざす所期の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを製造することができた。

#### 【0067】実施例9

前記実施例3と同様なガラス原料を用い、秤量調合し、溶融操作をし、得たガラスを同様に試料化した。（但し、カーボン添加量約0.20%）

得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、基礎ガラス成分組成はSiO<sub>2</sub>69.5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.8%、CaO8.53%、MgO3.4%、Na<sub>2</sub>O12.85%、K<sub>2</sub>O0.9%、SO<sub>3</sub>0.12%であって、着色成分組成は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.689%、TiO<sub>2</sub>0.598%、CeO<sub>2</sub>1.55%、SnO<sub>2</sub>0.03%、MnO280ppm、CoO4ppm、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3ppmと成り、また成分の総和が約99.996%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>71.90%、CaO+MgO11.93%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O13.75%であり、前記還元率は約34.9%程度となった。（但し、FeO0.240%）

光学特性は、可視光線透過率が約67.8%、日射透過率が約36.2%、主波長が約520nm、紫外線透過率が約4.5%、刺激純度が約5.0%であり、所期のグリーン系色調でありしかも色調も安定よく、高品位で効率よく、本発明がめざす所期の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを製造することができた。

#### 【0068】比較例1

前記したと同様にして得られたガラスを同様に試料化した。得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、ガラス成分組成は重量表示でSiO<sub>2</sub>72.4%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.7%、CaO6.45%、MgO3.0%、Na<sub>2</sub>O13.1%、K<sub>2</sub>O1.0%、SO<sub>3</sub>0.22%、他は表1に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.865%、TiO<sub>2</sub>0.02%、CeO<sub>2</sub>1.24%と成り、また成分の総和が約99.995%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>74.12%、CaO+MgO9.45%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O14.1%であり、前記還元率は約0.5%程度であり、光学特性は表1に示すように、可視光線透過率が約79.4%、日射透過率が約71.7%、主波長が約571nm、紫外線透過率が約2.5%、刺激純度が約16%であり、所期のグリーン系色調であるとは必ずしも言えないものであって、断熱性能も悪く、本発明がめざす所期の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスではなかった。

【0069】また黄色状素地の発現が少々見られ、所謂リームあるいはデストーション等がたまたま発生することがあり、必ずしも極めて充分とはいえず、さらに品質および生産性を高める必要を多少感じるようなものであった。

【0070】さらに易強化性についても、前記実施例3と同様に実施したところ、特に前記実施例3乃至4とは差異があるものであってJIS例えばR3211で決められた規格を必ずしも満足するものではなかった。また強化処

理等で必ずしも効率や歩留りを向上させるものではなかった。

#### 【0071】比較例2

前記したと同様にして得られたガラスを同様に試料化した。得られた試料について前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、ガラス成分組成は重量表示でSiO<sub>2</sub> 71.0%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.0%、CaO 8.6%、MgO 3.65%、Na<sub>2</sub>O 13.2%、K<sub>2</sub>O 1.0%、SO<sub>3</sub> 0.12%、他は表1に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.39%、TiO<sub>2</sub> 0.02%、Co 19ppmと成り、また成分の総和が約99.981%であって、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 73.0

2%、CaO + MgO 12.25%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 14.2%であり、前記還元率は約27.1%程度であり、光学特性は表1に示すように、可視光線透過率が約75.1%、日射透過率が約56.8%、主波長が約490nm、紫外線透過率が約29.7%、刺激純度が約4.5%であり、ブルー系色調であり、断熱性能も充分ではなく、本発明がめざす所期の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスではなかった。

#### 【0072】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
重量%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.631	0.597	0.612	0.771	0.635	0.737	0.865
	FeO	0.224	0.220	0.212	0.212	0.243	0.188	0.004
	CeO <sub>2</sub>	1.70	1.91	1.60	1.55	1.61	2.09	1.24
	TiO <sub>2</sub>	0.30	<u>0.50</u>	0.43	0.30	0.44	0.20	0.02
ppm	MnO	280	275	280	285	280	280	-----
	CoO	2.4	3.0	4.1	4.0	4.0	5.0	19.0
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.0	4.0	1.0	5.0	3.0	-----
FeO / ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		35.5	36.8	34.6	27.5	38.2	25.6	<u>0.5</u>
可視光透過率 (%)		67.1	67.6	65.7	65.5	66.4	66.5	79.4
日射透過率 (%)		37.3	35.0	35.6	34.5	33.1	36.7	71.7
紫外線透過率 (%)		4.8	4.4	4.8	4.5	5.0	4.9	2.5
主波長 (nm)		517	516	512	519	507	513	571
刺激純度 (%)		3.3	3.2	3.5	3.8	4.3	2.9	16
カーボン添加量 (%)		0.16	0.23	0.16	0.205	0.10	0.15	-----

CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 5.7 3.8 (3.7) 5.2 3.7 (10.85) 62 0

#### 【0073】

【発明の効果】本発明によれば、特定酸化物成分を特定組成範囲で組み合わせた紫外線赤外線吸収緑色系ガラスとし、しかもCeO<sub>2</sub>の濃度を増加しTiO<sub>2</sub>と組み合わせ、かつMnOやCoOやCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を微量成分として添加し、しかも適宜必要に応じてSnO<sub>2</sub>を添加したものとし、特異な原料を組み合わせることもでき、還元率を制御し、高性能の赤外線の吸収と紫外線の吸収とを緑色系色調とともにバランス良く実現し、充分透視性を持ち、所期のグ

リーン系色調を呈するガラスを、フロート法における実窯の操業条件ならびに製板条件を大幅に変更することなく、色調を安定化できて品質や歩留りを高めて生産性を向上し、安定操業で製造することができ、人的物的両面で高居住性、高安全性、高環境性を有し軽量化も可能であるものと成り、建築用窓ガラス等はもちろん、ことに自動車用窓ガラスに適用して有用なものと成る紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを提供するものである。